

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L2: Entry 10 of 10

File: DWPI

Nov 27, 1974

DERWENT-ACC-NO: 1975-20061W

DERWENT-WEEK: 197512

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lanthanide aluminate phosphors - for xerographic light sensors

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA CERAMICS CO (TOSF)

PRIORITY-DATA: 1972JP-0104408 (October 20, 1972)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	<a href="#">JP 49123992 A</a>	November 27, 1974		000	
<input type="checkbox"/>	<a href="#">JP 75028391 B</a>	September 13, 1975		000	

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49123992A /

BASIC-ABSTRACT:

Phosphors of the compn.  $M_2O_3 \cdot xAl_2O_3$  ( $M = 1$  or more elements selected from La, Y, Gd, and Lu;  $8 \leq x \leq 20$ ) are activated by Ce; trivalent Eu, Tb, Tm, Mn, or Cr; Ce plus Mn; Ti plus Mn or divalent Eu plus Tb. These phosphors emit in the visible-IR region on UV or electron-beam excitation. In an example, a Ce-activated  $La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$  was obtained by firing an intimate mixt. of  $La_2O_3$  1.4,  $\gamma-Al_2O_3$  5.4,  $AlF_3$  0.8, and  $CeO_2$  0.1 g at 1300-1400 degrees for 15 hr in air or a weakly-reducing atm. Then refiring, following cooling, at 1200-1300 degrees for 0.5-3 hr in a forming gas ( $H:N = 25:71$ ). This phosphor emitted at 450 nm (blue) on uv (254 nm), visible light (365 nm) or electron-beam excitation. A phosphor prepd. in a similar manner with  $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  ratio 1:13 and activated by  $TiO_2$  and  $MnF_2$  emitted in the green.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49123992A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: L03

CPI-CODES: L03-D04E;

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)



(2000円)

特許願

願 (A1)

47.10.20

昭和 年 月 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

螢光体

2. 発明者

カナガワケンカワヤシキライフイナコムカイトウンパチョウ  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
トウキョウデンキ株式会社  
東京芝浦電気株式会社総合研究所内

47.10.20  
出願日

玉置敬三

(ほか 1 名)

3. 特許出願人

(307)

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
東京芝浦電気株式会社

代表者 玉置敬三

4. 代理人

〒105  
東京都港区芝西久保明町16番地  
東京芝浦電気株式会社虎ノ門分室内  
電話 503-7111 (大代表)

47 104408

(6628)

弁護士 富岡

章

(ほか 3 名)

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49-123992

④3公開日 昭49.(1974)11.27

②1特願昭 47-104408

②2出願日 昭47.(1972)10.20

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7229 4A

13(9)C112

7229 4A

13(9)C114

明 細 書

1. 発明の名称

螢光体

2. 特許請求の範囲



たゞしMはLa, Y, Gd, Luの中から選ばれた少なくとも一種の元素、xは $8 \leq x \leq 20$

で示される化合物を母体とし、この母体に活性剤としてCe, 3価のEu, Tb, Tm, Nd, Mn, Cr, CeとMn, TiとMn, 2価のEuとTbのうち何れか一つを含むことを特徴とする螢光体。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に紫外線或いは電子線の照射により可視または赤外線に発光する螢光体に関する。

この発明は螢光体の母体として新規な化合物を見出した点から鑑みなされたもので、この母体に種々の活性剤により異なる発光をする螢光体を提供するものである。

即ちこの発明は母体として $M_2O_3 \cdot xAl_2O_3$  (但しMはLa, Y, Gd 或いはLu, xは $8 \leq x \leq 20$ )を

用い、この母体に活性剤として、セリウム(Ce)、3価のユーロピウム(Eu)、またはテレビウム(Tb)、トリウム(Tm)、ネオジウム(Nd)マンガン(Mn)、クロム(Cr)、セリウム(Ce)とマンガン(Mn)、チタン(Ti)とマンガン(Mn)または2価のユーロピウムとテレビウム(Tb)の一種を含む螢光体である。

この発明に係る螢光体は例えば合成用原料組成分として、母体用にはガンマ-アルミナ、弗化アルミニウムおよび酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化カドリニウム、酸化ルテチウムまたは焼成時に酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化カドリニウム、酸化ルテチウムを生ずる化合物などが使用される。また活性剤には上記活性剤の燐化物、弗化物など、要するに上記活性剤を含む物であればよい。これらの各原料組成分は、それぞれ単独化合物または混合体で使用することができる。

また生成螢光体は上記で示した如く $M_2O_3 \cdot xAl_2O_3$  (但しMはLa, Y, Gd, Lu, xは $8 \leq x \leq 20$ )で表わされ、これをX線分析により調べた

結果、ベータ-アルミナ構造に類似した構造であった。なおこの場合 $\gamma$ が上記範囲外になるとアルミン酸ランタン、アルミン酸イソトリウム、アルミン酸カドミウム、アルミン酸ルテチウムあるいはアルファ-アルミナの相が多くなり発光効率を低下する。

次にこの発明の発光体の実施例を説明する。

#### 実施例 1.

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ..... 1.4g

ガンマ-アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ..... 5.4g

弗化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ) ..... 0.8g

酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) ..... 0.1g

上記の原料組成物を乾燥状態で混合し、この混合物を50ccのアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ルミガに入れて大気中または還元性雰囲気中（例えばカーボンを試料の上に載せて）において、1300℃乃至1400℃の温度で1時間乃至15時間第1次の焼成を行い、これを冷却する。この冷却後1200℃乃至1300℃の温度のフォーミングガス ( $\text{H}_2$  2.5%,  $\text{N}_2$  7.1%) 中で30分乃至

同様<sup>に</sup>大気中で焼成処理を行い3価のEuを有する発光体を得て、この発光体に実施例1と同様に紫外線或いは電子線を照射することにより第1図(2)に示す如く625nmにピークを有する発光が生ずる。即ち3価のEuの鮮明の赤色の発光である。なお上記実施例1と同様、得られた発光体の組成分析を行った結果、 $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が1:11であつた。

#### 実施例 2

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ..... 1.4g

ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ..... 5.4g

弗化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ) ..... 0.8g

酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) ..... 0.1g

上記の原料組成物を上述した実施例の手順で還元性で焼成処理を行い、Tbを有する発光体を得て、この発光体に上記いずれの実施例と同様に紫外線或いは電子線を照射することにより、第1図(3)に示す如く540nmにピークを有する発光が生ずる。即ちTbの活性剤による鮮明な黄緑色の発光が得られる。なお上記いずれの実施例と同様得

る時間第2次の焼成を行い、活性剤としてCeが入った $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 発光体が得られる。

このようにして得られた発光体に水銀の254nm若しくは365nmの紫外線または電子線を照射することにより、第1図(1)の如く450nmにピークをもつ発光が生ずる。即ち鮮明な青色の発光が得られる。なお上記のようにして得られた発光体を組成分析した結果、 $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が1:11であつた。

なおこの実施例で焼成処理を2回行つたが1回だけでも良い。この場合焼成処理2回行つたのは1回の焼成処理した発光体に較べわずかに青色の鮮明度が向上するためである。

#### 実施例 2

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ..... 1.4g

ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ..... 5.4g

弗化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ) ..... 0.8g

酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) ..... 0.1g

(この場合、Euは3価)

上記の原料組成物を上述した実施例1の手順と

られた発光体の組成分析を行った結果、 $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が1:11であつた。

以上説明した実施例の他の実施例を表1に示す。

表-1

	④	⑤	⑥
原料組成物	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlF}_3$ $\text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlF}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{CeO}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{CeO}_2$ $\text{MnF}_2$
発光色	深青色	深赤色	薄緑色
$\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ との比	1 : 11	1 : 11	1 : 9

	⑦	⑧	⑨	⑩
$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiO}_2$ $\text{MnF}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlF}_3$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlF}_3$ $\text{MnF}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{EuF}_2$ $\text{Tb}_4\text{O}_7$	
緑色	赤外	緑色 (照射するのは電子線のみ)	黄金色	
1 : 13	1 : 16	1 : 13	1 : 18	

⑪	⑫	⑬	⑭
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
薄青色	赤色	黄緑色	深青色

⑮	⑯	⑰	⑱
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlF <sub>3</sub> MnF <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> MnF <sub>2</sub>
薄青色	赤色	緑色	薄緑色

上記表-1の夫々の実施例は前記で示した実施例1, 2及び3と同様な焼成処理を行つて螢光体を得て、この螢光体に紫外線或いは電子線を照射して鮮明な種々の色を得たものである。

なお表-1の④, ⑦及び⑩において、焼成処理を2回行つた螢光体の方が鮮明な色を得、またCeまたはTiを活性剤として添加しないと鮮明な緑色発光が生じない。この理由としてCe<sup>3+</sup>及びTi<sup>3+</sup>がMn<sup>2+</sup>へのエネルギー移動が生じ、Mn<sup>2+</sup>の緑色に増感する働きがあるとだめと思われる。

なお、この④⑦及び⑩の発光特性図を第2図に示す。

以上説明したいずれの実施例においてもM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のxの値が8 ≤ x ≤ 20の範囲にあり、ベータ-アルミナ構造に類似したものであり、鮮明な種々の色を有する螢光体を得ることができた。

実施例の記載および第1図及び第2図の発光スペクトルから明らかであるようにこれらのけい光体は電子線励起のスクリーンとして使用できる。また、特にTiおよびMn、あるいはCeおよび

Mnを活性剤として含むけい光体は、水銀の254nm励起で高効率の緑色発光を示し、Mn<sup>2+</sup>の発光であるため鋭い発光スペクトルを示す。

この特性から、これらのけい光体はゼログラフ

1-用ランプに用いることができる。

4 図の発光特性図

第1図および第2図は、この発明によるけい光体の紫外線励起または、電子線励起による発光スペクトルに特性曲線図の例を示すものである。

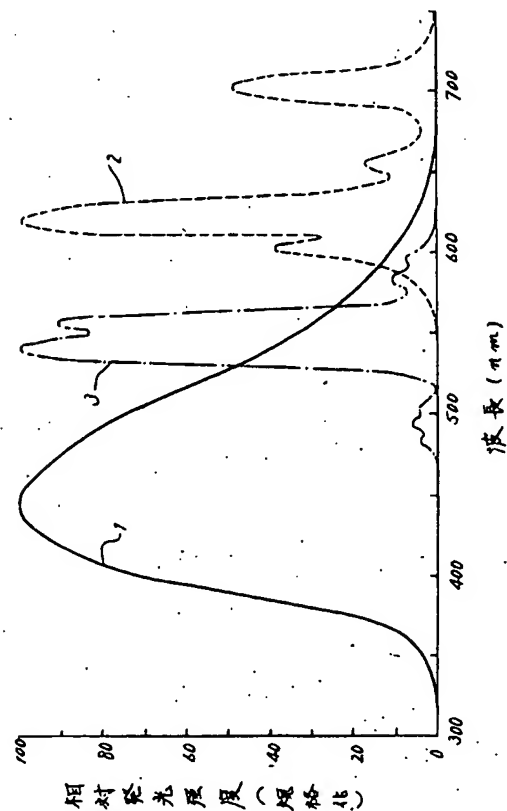
なお第1図の(1)はCe<sup>3+</sup>を活性剤とする場合

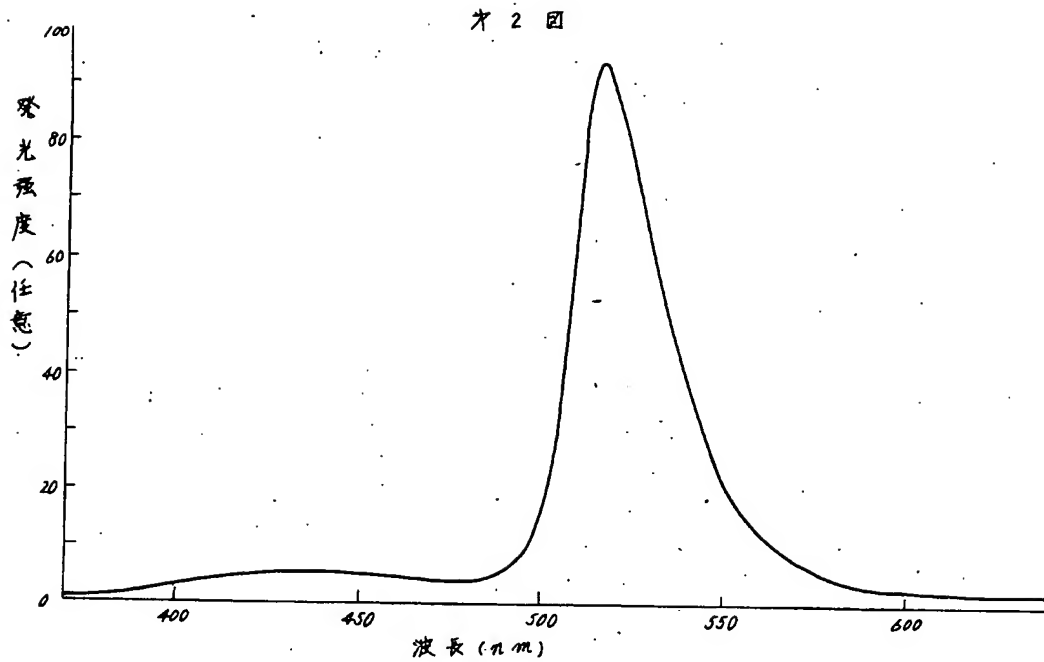
(2)はEu<sup>3+</sup>を活性剤とする場合

(3)はTb<sup>3+</sup>を活性剤とする場合で

第2図はTiおよびMn、またはCeおよびMnを活性剤として含む場合である。

代理人 井 堀 士 富 岡 章 ほか3名





5. 添付書類の目録

- |          |     |
|----------|-----|
| (1) 委任状  | 1 通 |
| (2) 明細書  | 1 通 |
| (3) 図面   | 1 通 |
| (4) 願書副本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

カナガワケンカワサキシヤイライコムカイトウンバヤロフ  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
 トウキョウデンキ株式会社 総合研究所内  
 田 原 アキヲ

代 理 人

東京都港区芝西久保明用町16番地  
 東京芝浦電気株式会社 虎ノ門分室内

- |        |               |
|--------|---------------|
| (7317) | 弁護士 則 近 憲 佑   |
|        | 同 所           |
| (7567) | 弁護士 峰 隆 司     |
|        | 同 所           |
| (7568) | 弁護士 竹 花 喜 久 男 |